

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES

DU DIPHÉNYL-1,4 CYCLOHEPTADIÈNE-1,3

Jean Rigaudy et Pierre Courtot

Laboratoire de Chimie Organique

Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris 5e

(Received 13 February 1961)

L'IRRADIATION des systèmes cycliques à doubles liaisons conjuguées en lumière ultra-violette ou visible peut donner lieu, selon les conditions opératoires et la structure des systèmes envisagés, à des transformations variées : photooxydation,¹ photoisomérisation^{2,3,4} photodimérisation.⁵ Nous rapportons ici l'exemple d'un composé diénique conjugué qui peut subir l'une ou l'autre des deux premières réactions photochimiques : il s'agit du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 III.

Par condensation, à la température ordinaire, du phényl-lithium (2.6 moles) sur la cycloheptanedione-1,4 I⁶ (1 mole), nous avons obtenu, avec un rendement de 60 %, l'un seulement des deux diphenyl-1,4 cycloheptanediols-1,4 stéréoisomères, II. $F = 110-111^\circ$ (Trouvé : C, 81.0 ; H, 7.9.

¹ Ch. Dufraisse, Experientia Supplementum II p.27. Birkhäuser Verlag, Basel (1955).

² D.H.R. Barton, Helv. Chim. Acta. 42, 2604 (1959)

³ W.G. Dauben et G.J. Fonken, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4060 (1959).

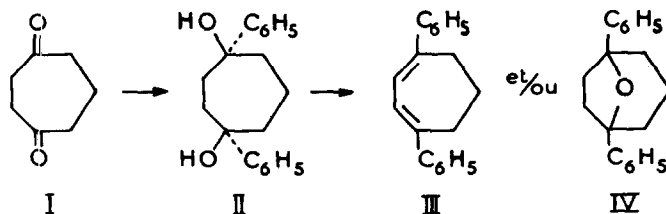
⁴ O.L. Chapman et D.J. Pasto, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3642 (1960).

⁵ A. Mustafa, Chem. Rev. 51, 1 (1952).

⁶ J. Rigaudy et P. Courtot, C.R. Acad. Sci., Paris 248, 3016 (1959).

Calculé pour $C_{19}H_{22}O_2$: C, 80.81 ; H, 7.85%). Le spectre I.R. de ce dialcool laissait prévoir une structure cis (OH libre à 3590 cm^{-1} - OH lié intramoléculaire à 3470 cm^{-1} en sol. diluée CCl_4), ce qui a été ultérieurement confirmé par son obtention à partir du photooxyde V par hydrogénation catalytique.

L'action des déshydratants habituels sur ce diol est assez complexe car elle se traduit soit par une monodéshydratation conduisant à l'époxyde IV, soit par une double déshydratation aboutissant au diène III. Les deux réactions sont souvent simultanées ; ainsi le chauffage avec de l'acide oxalique anhydre ou avec du bisulfate de potassium conduit-il à des mélanges de III et IV, qui peuvent être résolus par chromatographie sur alumine.



La monodéshydratation est la plus facile. Par dissolution du diol II dans de l'acide acétique contenant 10 % d'acide sulfurique, ou par un bref chauffage à 135° dans l'acide formique, on obtient essentiellement l'époxy-1,4 diphényl-1,4 cycloheptane IV, $F = 85^{\circ}$ (Trouvé : C, 86.25 ; H, 7.8 ; H mob., 0. Calculé pour $C_{19}H_{20}O$: C, 86.32 ; H, 7.63 ; H mob., 0 %). I.R. (CCl_4) : 1020 cm^{-1} (vibration C.O.C.).

Le dialcool est déshydraté plus difficilement en diène conjugué : le chauffage au reflux dans l'acide acétique contenant 10 % d'acide sulfurique donne avec un rendement de 40 % le diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 III. $F = 98^{\circ}$

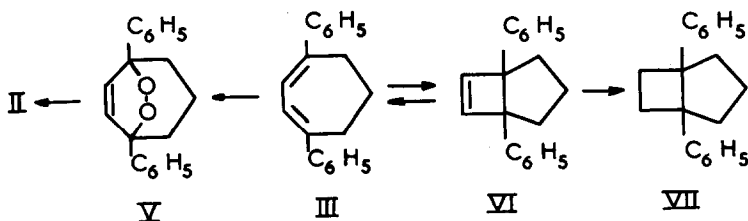
Forte fluorescence bleue en lumière U.V. (Trouvé : C, 92.45 ; H, 7.5. Calculé pour $C_{19}H_{18}$: C, 92.63 ; H, 7.37 %). Le maximum principal d'absorption dans l'U.V. [$\lambda_m = 316$; $\log \epsilon = 4.47$ (hexane) - $\lambda_m = 318 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4.38$ (éthanol)] exclut toute structure isomère possédant des doubles liaisons non conjuguées. Le produit fixe 2.15 ± 0.15 moles H_2 par mole en présence de noir de Pd.

La solution du diène III ($10^{-2}M$) à 16° dans l'éthanol absolu contenant une trace d'éosine, et dans laquelle on fait passer un courant d'oxygène, est irradiée par une lampe "Philips-Épiscopes" de 500 W. La disparition du diène étant suivie par spectrophotométrie à $316 \text{ m}\mu$, on constate que la réaction est terminée après 90 min et on isole aisément après lavage au méthanol le photooxyde V pur avec 90 % de rendement : aiguilles incolores. F = 96-96.5° (Trouvé : C, 82.0 ; H, 6.6. Calculé pour $C_{19}H_{18}O_2$: C, 81.98 ; H, 6.52 %) . L'épidioxy-1,4 diphényl-1,4 cycloheptène-2 V oxyde instantanément l'iodure en iode en présence d'acide acétique ; il fixe rapidement une première mole d' H_2 , puis une deuxième plus lentement, en présence de noir de Pd, pour donner quantitativement le dialcool II précédemment décrit, ce qui permet d'attribuer à ce dernier la structure cis.

Cette réaction n'est pas le premier exemple de photooxydation en série cycloheptadiénique, car Cope et al.⁷ ont préparé par la même méthode l'épidioxy-1,4 cycloheptène-2. Mais dans ce dernier cas, le phénomène paraissait beaucoup plus lent (144 hr) et le photooxyde isolé avec un rendement relativement faible (29 %) donnait par hydrogénation un peu de diol trans à côté du cis, ce qui laissait suspecter la présence de peroxydes polymères.

7

A.C. Cope, T.A. Liss et G.W. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6287 (1957).



Le photoisomère se forme par exposition à la lumière solaire de la solution du diène III ($4 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'éther anhydre. En suivant comme précédemment la diminution de l'absorption diénique par spectrophotométrie à $316 \text{ m}\mu$, nous avons constaté que la réaction était terminée après 6 hr d'irradiation par soleil brillant. On recueille ainsi avec un rendement quasi quantitatif le diphényl-1,4 bicyclo [3.2.0] heptène-2 VI. $F = 70-71^\circ$ (Trouvé : C, 92.4; H, 7.45. Calculé pour $C_{19}H_{18}$: C, 92.63 ; H, 7.37 %). Il redonne intégralement le diène III par chauffage sous vide 1 hr à 270° ; la détermination de sa masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène (Trouvé 259 ± 26 . Calculé : 246.33) exclut la possibilité d'une dimérisation. Le photoisomère VI est hydrogéné catalytiquement en présence de noir de Pd avec absorption de 1.05 ± 0.06 moles H_2 par mole, pour donner le composé saturé VII, le diphényl-1,4 bicyclo [3.2.0] heptane. $F = 72.5-73^\circ$ (Trouvé : C, 91.9 ; H, 8.1. Calculé pour $C_{19}H_{20}$: C, 91.88 ; H, 8.12 %). D'autre part le spectre I.R. ($C S_2$) de VI présente à 748 cm^{-1} une bande provenant de la vibration gauche des hydrogènes fixés symétriquement en cis sur une double liaison, bande signalée pour d'autres photoisomères cyclobuténiques^{3,4} et qu'on ne trouve pas dans le spectre du dérivé dihydrogéné VII. Enfin le spectre de R.M.N.⁸ (CCl_4 - Réf. interne : tétraméthylsilane) s'accorde tout à fait avec le haut degré de symétrie

8

Dû à l'obligeance du Dr. A. Melera de la Société Varian A.G. (Suisse) que nous remercions ici.

de la structure VI. On y note en effet la présence d'une raie très fine ($\delta = 6.23$ p.p.m.) correspondant aux deux H oléfiniques, un signal dû aux six protons ($\delta = 1.95$ p.p.m.) cyclopentaniques et une raie fine ($\delta = 6.83$ p.p.m.) provenant de la résonance des dix protons benzéniques et qui laisse présumer l'absence de double liaison conjuguée avec les noyaux aromatiques.

Nous avons en outre remarqué que cette photoisomérisation aboutit au même résultat, que l'irradiation soit effectuée avec barbotage d'air ou sous vide.

Nous venons d'avoir connaissance de la mise en évidence par Chapman et Pasto⁹ d'une photoisomérisation analogue dans le cas du cycloheptadiène-1,3 et de quelques-uns de ses dérivés ; la réaction paraît donc très générale dans cette série.

Il est intéressant de souligner la grande netteté avec laquelle le diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 donne les deux réactions, photooxydation et photoisomérisation, lorsqu'on le place dans des conditions d'irradiation et de solvant différentes. Nous avons entrepris une étude systématique des divers facteurs pouvant orienter la transformation photochimique dans un sens ou dans l'autre. Les résultats de ce travail seront publiés dans un mémoire ultérieur.

⁹ O.L. Chapman et D.J. Pasto, Chem. & Ind. 53 (1961).